

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/102881 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/18

BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Wiesenredder 15a,
24340 Eckernförde (DE). JORDT, Frauke [DE/DE];
Hauptstrasse 67, 65817 Eppstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06773

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2002 (19.06.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 29 458.1 19. Juni 2001 (19.06.2001) DE

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIEFER, Joachim
[DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE). UEN-
SAL, Oemer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYAZOLE-BASED POLYMER FILMS

(54) Bezeichnung: POLYMERFOLIEN AUF BASIS VON POLYAZOLEN

(57) Abstract: The invention relates to polymer films and to a polymer membrane produced therefrom as well as to separation membranes having an improved mechanical property profile, as well as to a method for the production and the use thereof. The inventive polymer films, polymer membranes and separation membranes are produced from selected polymer materials and have excellent chemical, thermal and mechanical properties such as they are required for the use as polymer electrolyte membrane (PEM) in so-called PEM fuel cells or in devices for filtering and/or separating gases and/or liquids or for reverse osmosis.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfolien und einer daraus hergestellte Polymer-Membran sowie Separationsmembranen mit einem verbesserten mechanischen Eigenschaftsprofil, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Die erfindungsgemässen Polymerfolien, Polymermembranen und Separationsmembranen werden aus ausgewählten Polymer-Rohstoffen hergestellt und besitzen hervorragende chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften, wie sie für die Anwendung als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen bzw. in Vorrichtungen zur Filtration und/oder Separation von Gasen und/oder Flüssigkeiten bzw. Umkehrosmosen benötigt werden.

WO 02/102881 A1

B22

POLYMERFOLIEN AUF BASIS VON POLYAZOLEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfolien und einer daraus hergestellte Polymer-Membran mit einem verbesserten mechanischen Eigenschaftsprofil, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Die nachfolgend beschriebene mit Säure dotierte Polymermembran kann aufgrund ihrer hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

Mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Für diese Anwendung werden die mit Säure dotierten Polyazol-Membranen beidseitig mit Katalysator beschichteten Elektroden kontaktiert und bilden eine sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (MEE). Mehrere solcher Membran-Elektroden-Einheiten werden dann zusammen mit Bipolarplatten in Reihe geschaltet und bilden den sogenannten Brennstoffzellenstapel (Stack).

Durch den seriellen Aufbau hängt die Zellspannung und Leistung des Stapels von der Anzahl an Membran-Elektroden-Einheiten ab. Andererseits bewirkt das Versagen einer einzelnen dieser Membran-Elektroden-Einheit eine Unterbrechung des Stromkreislaufes und somit ein Versagen der ganzen Brennstoffzelle. Deshalb werden außerordentlich hohe Qualitätsanforderungen an die mechanische Stabilität aller Bauteile gestellt. Insbesondere die dünne, meist $<100\text{ }\mu\text{m}$ dünne Polymermembran wird dabei häufig als schwächstes Glied in dieser Kette

angesehen. Die Membran erfüllt dabei zwei wesentliche Aufgaben. Zum einen muß sie eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen um die bei der Oxidation eines wasserstoffreichen Brennstoffes an der Anode gebildeten Protonen zur Kathode leiten zu können. Dort findet dann die Reduktion mit Sauerstoff, vorzugsweise aus Luft, statt bei der Wasser gebildet wird. Als zweites funktioniert die Membran als Separator und soll eine sehr geringe Permeabilität für die beteiligten Brennstoffe aufweisen. Insbesondere bei Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff muss ein Vermischen der beiden Gase verhindert werden. Deshalb soll die Polymermembran im Betrieb auch bei hohen Temperaturen nicht versagen.

Die mechanische Stabilität des dünnen (meist $<0,2$ mm) Polymerfilms wird durch die Dotierung mit Säure - zur Erzeugung einer hohen Protonenleitfähigkeit - verringert. Um der Belastung der Zellen bei Betriebstemperaturen $>100^{\circ}\text{C}$ dauerhaft bestehen zu können, müssen extrem resistente Polymere verwendet werden.

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyazolen - zu Membran-Elektroden-Einheit (MEE) verarbeitet - bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen.

Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobil- und Stationärbereich, sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern.

So zeigen die bislang bekannten Polymermembran auf Basis von Polyazolen nach ihrer Dotierung mit Säure noch - für den obigen Einsatzzweck - unzureichende mechanische Eigenschaften. Diese mechanische Instabilität zeigt sich in einem geringen E-Modul, einer geringen Reißfestigkeit und einer niedrigen Bruchzähigkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist mit Säure dotierte Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen und andererseits die Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und eine Betriebstemperatur oberhalb von 100°C ohne zusätzliche Brenngasbefeuchtung ermöglichen.

Wir haben nun gefunden, daß Polymerfolien auf Basis von Polyazolen erhalten werden können die auch nach Dotierung mit einer Säure eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität zeigen wenn zur Herstellung der Polymerfolie ausgewählte Polyazol-Rohstoffe eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel,
- B) Gießen einer Polymerfolie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung,
- C) Trocknung der in Schritt B) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm eingesetzt.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm wird durch Sieben eines kommerziell erhältlichen Polyazol-Polymeren erhalten. Polyazol-Polymere, beispielsweise auf Basis von

Polybenzimidazolen, sind kommerziell erhältliche Produkte und werden unter der Bezeichnung Celazole® vertrieben.

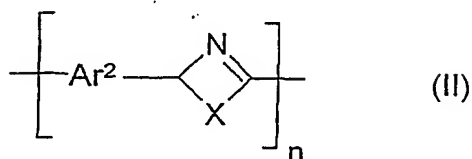
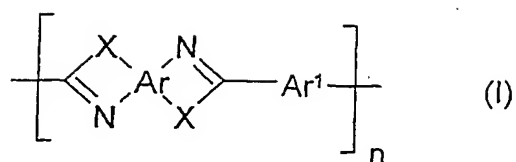
Das kommerziell erhältliche Polyazol (Celazole, PBI Polymer) wird durch Sieben in unterschiedliche Teilchengrößen aufgespalten. Durch das Sieben wird eine komplexe Fraktionierung, wie beispielsweise in Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 548 (1999), Seite 313-323 beschrieben, vermieden.

Überraschenderweise wird gefunden, daß die durch das Sieben erhaltenen kleinen Teilchen eine geringe Bruchzähigkeit ergeben. Dies überrascht deshalb, da kleine Teilchen ein hohes Verhältnis von Oberfläche, O , zum Volumen, V , besitzen. Bei einem Polykondensationsprozess von Polyazolen wie er beispielsweise für PBI angewendet wird, sollte der Polymerisierungsgrad jedoch mit einem zunehmenden Verhältnis O/V ansteigen. Durch gezielte Auswahl der beim Sieben erhaltenen Fraktionen können die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von $300\mu\text{m}$ bis $1250\mu\text{m}$, insbesondere $300\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt $500\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$, eingesetzt

Herstellung von Polymer-Lösungen auf Basis von Polyazolen gemäß Schritt A) ist im Stand der Technik eingehend beschrieben. So beschreibt EP-A-0816415 ein Verfahren zum Lösen von Polymeren auf Basis von Polyazolen unter Verwendung von N,N-Dimethylacetamid als polares, aprotisches Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb 260°C . Ein wesentlich schonenderes Verfahren zur Herstellung von Lösungen auf Basis von Polyazolen ist in der deutschen Patentanmeldung 10052237.8 offenbart.

Als Polymere auf Basis von Polyazolen werden Polymere enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Form (I) eingesetzt werden, sollen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sein.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

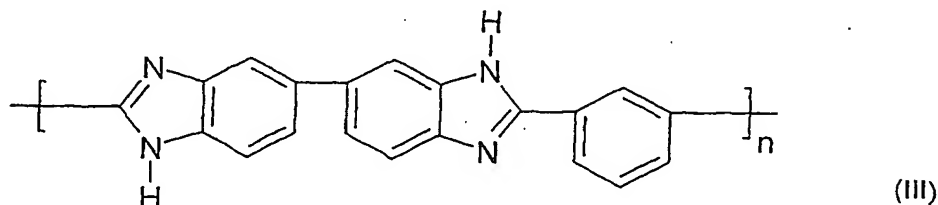
In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

Die Anzahl der wiederkehrenden Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt eingesetzt. Ein Beispiel eines

äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (III) wiedergegeben:



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Das Gießen einer Polymerfolie (Schritt B) aus einer Polymerlösung gemäß Schritt A) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

Die Trocknung der Folie in Schritt C) erfolgt bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300°C. Die Trocknung erfolgt unter Normaldruck oder reduziertem Druck. Die Trocknungsdauer ist von der Dicke der Folie abhängig und beträgt zwischen 10 Sekunden und 24 Stunden. Die gemäß Schritt C) getrocknete Folie ist anschließend selbsttragend und kann weiterverarbeitet werden. Die Trocknung erfolgt mittels in der Folienindustrie üblichen Trocknungsverfahren.

Mit Hilfe der in Schritt C) durchgeführten Trocknung wird das polare, aprotische organische Lösungsmittel weitestgehend entfernt. So beträgt der Restgehalt an polarem, aprotischen organischen Lösungsmittel üblicherweise zwischen 10 - 23%. Eine weitere Absenkung des Rest-Lösemittelgehaltes auf unter 2 Gew.-% läßt sich durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur und Trocknungsdauer erzielen, wobei jedoch die nachfolgende Dotierung der Folie, beispielsweise mit Phosphorsäure, deutlich verzögert wird. Somit ist ein Gehalt von Restlösemittel von 5-15% zur Reduktion der Dotierungszeit sinnvoll.

In einer Variante kann die Trocknung auch mit einem Waschschritt kombiniert werden. Ein besonders schonenderes Verfahren zur Nachbehandlung und Entfernung des Restlösemittels ist in der deutschen Patentanmeldung 10109829.4 offenbart.

Die erfindungsgemäßen Polymerfolien zeigen eine überraschend hohe mechanische Stabilität, die sich in einem hohen E-Modul in Verbindung mit einer hohen Zugfestigkeit, einer hohen Bruchdehnung und Bruchzähigkeit.

Die erfindungsgemäßen Polymerfolien zeigen bei einem E-Modul von mindestens 2870 MPa eine Bruchzähigkeit von mehr als 2300 kJ/m², vorzugsweise mehr als 2320 kJ/m², bei einer Bruchdehnung mindestens 44 %.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dichte oder poröse Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel,
 - B) Gießen einer Polymerfolie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung,
 - C) Eintauchen dieser Folie in ein Fällungsbad
- dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm eingesetzt wird.

Auch bei diesem Gegenstand der Erfindung werden bevorzugt Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300µm bis 1250µm , insbesondere 300 µm bis 1000µm, insbesondere bevorzugt 500µm bis 1000µm, eingesetzt.

Die bevorzugten Polymerstrukturen der Formeln (I) und (II) sind auch für diesen Gegenstand gegeben.

Für weitere Informationen über Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente WO 98/14505; US-A-4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-

448687; US-A-3841492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Separationsmembranen wird durch die vorliegende Erfindung mit umfaßt und ist Bestandteil der vorliegenden Beschreibung. Insbesondere können solche Separationsmembranen in Form von flachen Filmen oder als Hohlfasermembranen hergestellt werden.

Je nach gewünschter Spezifikation der Separationsmembran kann nach Schritt B) eine Trocknung der gebildeten Polymerfolie erfolgen bevor diese in das Fällungsbad (Schritt C) zugeführt wird. Die Trocknung ermöglicht ein besseres Handling der Polymerfolie. Zusätzlich kann durch die Trocknung die Morphologie der Membran eingestellt werden. Zum besseren Handling der Polymerfolie kann die Folienbildung in Schritt B) auf einem Träger erfolgen. Anschließend wird die gebildete Polymerfolie die in der Regel noch nicht selbsttragend sein kann dem Fällungsbad zugeführt. Auf diese Art und Weise können beispielsweise asymmetrische Aufbauten erzeugt werden.

Neben den bekannten Vorteilen von Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen, wie hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit, besitzen die erfindungsgemässen Separationsmembranen verbesserte mechanische Eigenschaften infolge eines höheren Molekulargewichtes die zu einer erhöhten Langzeitstabilität und Lebensdauer sowie einem verbesserten Separationsverhalten führen.

Solche Separationsmembranen können als dichte Polymerfilme, poröse Hohlfasermembranen oder als poröse, offenzellige Polymerfilme gegebenenfalls mit kompakter Deckschicht durch Eintauchen in das Fällungsbad hergestellt werden. Das Fällungsbad besteht aus einem oder mehreren Nicht-Lösemittel für das Polyazol und gegebenenfalls einem oder mehreren Lösemitteln. Nicht limitierende Beispiele für Nicht-Lösemittel für Polyazole sind Wasser, Aceton, Glykole, Alkohole, bevorzugt Methanol oder Benzyalkohol, sowie andere nicht wasserlösliche Lösemittel. Nicht limitierende Beispiele für Lösemittel für Polyazole sind DMAc, NMP, DMF, DMSO sowie starke Säuren wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Trifluoressigsäure.

Zur Herstellung einer porösen Membran kann die Polymerlösung aus Schritt A) ebenfalls ein Nicht-Lösemittel oder auch sogenannte Porenbildner wie zum Beispiel Glycerin enthalten.

Bei der Fällung in Schritt C) kommt es durch Lösemittelaustausch zur Ausbildung bekannter poröser Strukturen. Je nach Wahl der Zusammensetzung des Fällmittels können somit unterschiedliche Morphologien der Separationsmembranen herbeigeführt werden. Für Separationsanwendungen werden folgende Strukturen bevorzugt: i) symmetrische, poröse Struktur; ii) Asymmetrische poröse Struktur mit einer Polymerverdichtung nahe einer Membranoberfläche.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher besonders geeigneter Strukturen von Polybenzimidazolmembran sind in *Journal of Membrane Science* Band 20, 1984, Seiten 147-66 offenbart.

Solche Phaseninversionsmembranen und Strukturen sind dem Fachmann bekannt. Membranen mit symmetrischer poröser Struktur werden angewendet als Separations- bzw. Filtrationsmembranen für Luft und Gasfiltration oder der Mikro- oder Ultrafiltration für Flüssigkeiten. Membranen mit asymmetrischer, poröser Struktur können vielseitig zur Umkehrosmose insbesondere Wasserentsalzung, Dialyse oder Gasaufbereitung benutzt werden.

Eine besonders zweckmässige Anwendung ist die Separation von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen in Kombination mit einem porösen metallischen Träger. Alternative Technologien zur CO₂-Trennung benötigen wegen der geringen thermischen Stabilität der Polymermembran eine Abkühlung des Gases auf 150°C wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Die erfindungsgemässen Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen können bis zu einer Temperatur von 400°C dauerhaft betrieben werden und führen so zu einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung der Kosten.

Die erfindungsgemäße Polymerfolien können nach entsprechender Dotierung protonenleitend ausgerüstet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel,
- B) Gießen einer Polymerfolie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung,
- C) Trocknung der in Schritt B) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist,
- D) Dotierung der gemäß Schritt C) erhaltenen Polymerfolie mit einem Dotierungsmittel,

dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300µm bis 1250µm , insbesondere 300 µm bis 1000µm, insbesondere bevorzugt 500µm bis 1000µm, eingesetzt

Die bevorzugten Polymerstrukturen der Formeln (I) und (II) sind auch für diesen Gegenstand gegeben.

Gemäß Schritt D) wird die Dotierung der gemäß Schritt C) erhaltenen Polymerfolie durchgeführt. Hierzu wird die Folie mit einem Dotierungsmittel benetzt oder in diesem eingelegt. Als Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymermembranen werden Säuren vorzugsweise alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, insbesondere anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren eingesetzt.

Neben diesen vorstehend genannten Säure ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframato-phosphorsäure.

Als Polymerfolie kann zur Dotierung in Schritt D) auch eine Separationsmembran aus dem erfindungsgemässen Polyazolen eingesetzt werden. Dies führt, wie in WO98/14505 beschrieben, aufgrund der erhöhten Porösität zu einer Verringerung der Dotierungszeit, einer erhöhten Säurebeladung und einer weiterhin verbesserten Leitfähigkeit.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H_3PO_4).

Die erfindungsgemässen Polymermembranen sind dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymermembranen solche Polymermembranen, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymermembranen zeigen.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Polymermembran sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man eine Folie des betreffenden Polymeren über eine geeignete Zeit, vorzugsweise 5 Minuten - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemässen Polymermembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Die erfindungsgemässe Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf Basis von

kommerziell erhältlichem Polyazol auf. Insbesondere besitzen sie sehr gute mechanische Eigenschaften.

Insbesondere bei Verwendung von Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 500 µm bis 1000µm zeigen die mit Säure dotierten Polymermembranen eine deutlich verbesserte Bruchdehnung von mindestens 40 %, vorzugsweise von 40 bis 65%.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten ist auch Bestandteil der Beschreibung.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiele:

Ein kommerzielles Polymer (Celazole, PBI-Polymer), welches als Pulver vorliegt wird mittels eines Siebturms in unterschiedliche Fraktionen aufgeteilt. Die Ergebnisse der Siebanalyse sind in Tabelle 1 dargestellt. Die so erhaltenen Siebfraktionen werden einzeln getrocknet. Sobald der Wassergehalt jeder Siebfraktion <0,1% ist, wird daraus durch Mischen in Dimethylacetamid mit einer im Stand der Technik beschriebenen Methode in Lösung gebracht. Dabei wird beobachtet, daß Teilchen

mit einer Größe $>1500 \mu\text{m}$ nur unvollständig in Lösung gebracht werden können. Deshalb sollen Teilchen mit einer Größe $>1500 \mu\text{m}$ nicht zur Lösungsherstellung verwendet werden.

Von jeder Lösung hergestellt mit einer separaten Siebfraction wird dann ein Film mit herkömmlichen technischen Verfahren gegossen oder von Hand gerakeit.

Die so hergestellten Filme werden durch Eintauchen in 85% H_3PO_4 bei Raumtemperatur während 72h dotiert.

Ergebnisse:

Tabelle 1: Ergebnisse der Siebanalyse eines kommerziellen PBI Polymers.

| Siebfraction | Anteil (Gewichtsprozent) |
|-------------------------|--------------------------|
| $<200 \mu\text{m}$ | 6 |
| $200-300 \mu\text{m}$ | 15 |
| $300-500 \mu\text{m}$ | 43 |
| $500-750 \mu\text{m}$ | 15 |
| $750-1000 \mu\text{m}$ | 11 |
| $1000-1500 \mu\text{m}$ | 7 |
| $>1500 \mu\text{m}$ | 3 |

Mechanische Eigenschaften von kommerziellen PBI Filmen

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften werden aus den Filmen Prüfkörper des Typs 1B gemäß ISO 527-3 ausgestanzt und mittels eines uniaxialen Zugversuches mit einer Zwick Universalprüfmaschine Typ S100 untersucht. Die Deformationsgeschwindigkeit beträgt 5 mm/min und die Prüftemperatur wird auf 160°C eingestellt um für die Brennstoffzellenanwendung typische Temperaturen zu realisieren. Pro Probenzusammensetzung werden mindestens 5 Zugversuche durchgeführt und ein statistischer Mittelwert bestimmt.

Exemplarische Zugkurven von Filmen hergestellt mit einzelnen Siebfractionen sind in Figur 1 gezeigt. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Es wird gefunden, daß die Bruchzähigkeit stark von der Siebfraction abhängt. Insbesondere werden hohe Bruchzähigkeiten mit Filmen erzielt die mit Siebfractionen im Bereich 300-1000 μm hergestellt wurden.

Tabelle 2: Ergebnis der Zugversuche an Filmen hergestellt aus unterschiedlichen Siebfractionen

| Polymerfraktion | Ungesiebtes Polymer | <200 μm | 300-500 μm | 500-750 μm | 750-1000 μm | 1000-1500 μm |
|------------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Anzahl der Messungen | 6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 |
| E-Modul [MPa] | 2850 | 2910 | 2870 | 2875 | 2661 | 2780 |
| Zugfestigkeit [MPa] | 147 | 139 | 141 | 148 | 149 | 123 |
| Bruchdehnung [%] | 42 | 20 | 44 | 49 | 61 | 30 |
| Bruchzähigkeit [kJ/m^2] | 2268 | 892 | 2320 | 2528 | 2910 | 1281 |

Mechanische Eigenschaften von säuredotierten Membranen

Nach der Dotierung mit Säure werden streifenförmige Proben mit einer Breite von 15mm und Länge von 120 mm hergestellt und mittels Zugversuch bei $T=100^\circ\text{C}$ mit einer Dehngeschwindigkeit von 50 mm/min getestet. Exemplarische Zugkurven sind in Figur 3 gezeigt und die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Proben die mit den Siebfractionen <200 μm und 200-300 μm erhalten wurden sind mechanisch sehr instabil und reißen schon bei sehr geringen Spannungen. Mit diesem Feinanteil können nur unzureichende mechanische Eigenschaften erreicht werden. Wie bei den Filmen beobachtet man auch bei den Membranen die besten mechanischen Eigenschaften bei den Materialien die aus Pulvern im Bereich 300-1000 μm hergestellt wurden. Überraschenderweise wird ebenfalls gefunden, daß die

Verwendung von Teilchen $>1000 \mu\text{m}$ dann zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt.

Tabelle 3: Ergebnis der Zugversuche an säuredotierten PBI Membranen hergestellt aus unterschiedlichen Siebfraktionen

| Polymerfraktion | Ungesiebtetes Polymer | $<200 \mu\text{m}^1$ | $200-300 \mu\text{m}^1$ | $300-500 \mu\text{m}$ | $500-750 \mu\text{m}$ | $750-1000 \mu\text{m}$ | $1000-1500 \mu\text{m}$ |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Anzahl der Messungen | 5 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| E-Modul [MPa] | 8,2 | 5 | 5,1 | 3 | 5,2 | 4,2 | 5,3 |
| Zugfestigkeit [MPa] | 1,2 | $<0,5$ | 0,2 | 0,9 | 1,2 | 1,6 | 0,5 |
| Bruchdehnung [%] ¹⁾ | 26 | <5 | 5 | 40 | 48 | 65 | 11 |
| Bruchzähigkeit [kJ/m^2] | 21,6 | <1 | 0,6 | 19,4 | 20,5 | 56 | 3,1 |

¹⁾ Mehrere Proben reißen bei noch kleineren Kräften und konnten messtechnisch nicht ausgewertet werden

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Überraschenderweise wird gefunden, daß insbesondere im Temperaturbereich $>100^{\circ}\text{C}$ mit den Siebfractionen hergestellte Membranen höhere Leitfähigkeiten aufweisen als eine Membran die mit dem ungesiebten Polymer hergestellt wurde.

Tabelle 3: Spezifische Leitfähigkeit (S/cm) von phosphorsäuredotierten PBI Membranen hergestellt aus verschiedenen Siebfractionen

| T ($^{\circ}\text{C}$) | ungesiebt Polymer | $<200\ \mu\text{m}$ | 200-300 μm | 300-500 μm | 500-750 μm | 750-1000 μm | 1000-1500 μm |
|--------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 25 | 0,053 | 0,073 | 0,051 | 0,049 | 0,050 | 0,048 | 0,037 |
| 40 | | 0,066 | 0,069 | 0,062 | 0,064 | 0,050 | 0,054 |
| 60 | 0,040 | 0,052 | 0,059 | 0,060 | 0,061 | 0,042 | 0,051 |
| 80 | 0,043 | 0,058 | 0,062 | 0,056 | 0,057 | 0,051 | 0,053 |
| 100 | 0,062 | 0,077 | 0,084 | 0,069 | 0,070 | 0,071 | 0,068 |
| 120 | 0,077 | 0,089 | 0,103 | 0,091 | 0,089 | 0,091 | 0,088 |
| 140 | 0,075 | 0,090 | 0,109 | 0,097 | 0,091 | 0,092 | 0,091 |
| 160 | 0,073 | 0,089 | 0,105 | 0,099 | 0,085 | 0,090 | 0,090 |

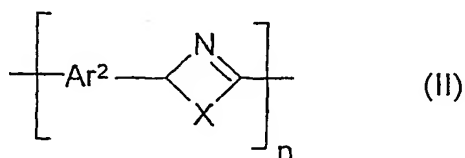
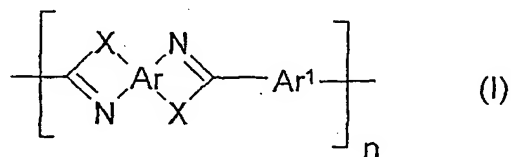
Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Von einem kommerziellen PBI Polymer (Celazole) wird durch Sieben der Feinanteil ($<300\ \mu\text{m}$) und der Grobanteil ($>1250\ \mu\text{m}$) abgetrennt. Dieses Polymer wird dann getrocknet und eine Lösung hergestellt. Aus der Lösung wird ein Film mit herkömmlichen Verfahren hergestellt. Der Film wird anschließend während 72 Stunden (h) in 85% Phosphorsäure dotiert und somit eine Membran erhalten.

Wie in Figur 3 vergleichend gezeigt findet man, daß die mechanischen Eigenschaften einer solchen Membran fast identisch mit der besten Membran aus Beispiel 1 sind. Es wird ebenfalls eine maximale Leitfähigkeit von 0,09S/cm bei einer Temperatur von 120°C gemessen.

Patentansprüche

1. Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Lösen des Polyazol-Polymeren in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel,
 - B) Gießen einer Polymerfolie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung,
 - C) Trocknung der in Schritt B) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm eingesetzt.
2. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300µm bis 1250µm, insbesondere 300 µm bis 1000µm, insbesondere bevorzugt 500µm bis 1000µm eingesetzt wird.
3. Polymerfolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymere auf Basis von Polyazolen Polymere enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)

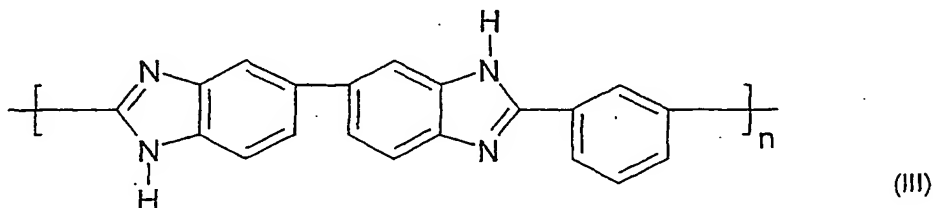


worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, eingesetzt werden.

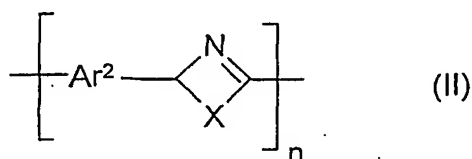
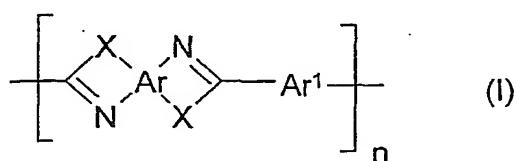
4. Polymerfolie gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymere auf Basis von Polyazolen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten gemäß Formel (III)



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, eingesetzt werden

5. Polymerfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der Folie in Schritt C) bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300°C erfolgt
6. Polymerfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der Folie in Schritt C) über einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 24 Stunden erfolgt.

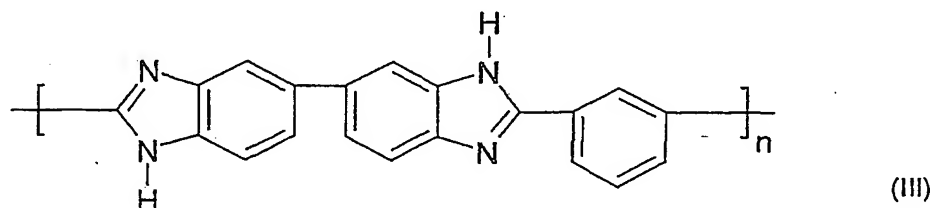
7. Dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
- Lösen des Polyazol-Polymeren in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel,
 - Gießen einer Polymerfolie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung,
 - Trocknung der in Schritt B) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist,
 - Dotierung der gemäß Schritt C) erhaltenen Polymerfolie mit einem Dotierungsmittel,
- dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm eingesetzt.
8. Polymermembran gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300µm bis 1250µm , insbesondere 300 µm bis 1000µm, insbesondere bevorzugt 500µm bis 1000µm, eingesetzt wird.
9. Polymermembran gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymere auf Basis von Polyazolen Polymere enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, eingesetzt werden.
10. Polymermembran gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymere auf Basis von Polyazolen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten gemäß Formel (III)



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, eingesetzt werden

11. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der Folie in Schritt C) bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300°C erfolgt
12. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der Folie in Schritt C) über einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 24 Stunden erfolgt.

13. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 96 Stunden erfolgt.
14. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierungsgrad zwischen 3 und 15 Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers beträgt.
15. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Dotierungsmittel Schwefelsäure und Phosphorsäure eingesetzt wird
16. Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 7 bis 15 und mindestens eine Elektrode aufweist.
17. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle die mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 16 aufweist.
18. Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Lösen des Polyazol-Polymeren in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel,
 - B) Gießen einer Polymerfolie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung,
 - C) Eintauchen dieser Folie in ein Fällungsbaddadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300 µm bis 1500µm eingesetzt wird.
19. Separationsmembran gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyazol-Polymerpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 300µm bis 1250µm , insbesondere 300 µm bis 1000µm, insbesondere bevorzugt 500µm bis 1000µm, eingesetzt wird.

20. Verwendung der Separationsmembran gemäß Anspruch 19 zur Filtration und/oder Separation von Gasen und/der Flüssigkeiten oder in der Umkehrosmose.
21. Vorrichtung zur Filtration und/oder Separation von Gasen und/der Flüssigkeiten enthaltend mindestens eine Separationsmembran gemäß Anspruch 18.
22. Vorrichtung zum Betrieb einer Umkehrosmose enthaltend mindestens eine Separationsmembran gemäß Anspruch 18

1 / 2

Fig. 1

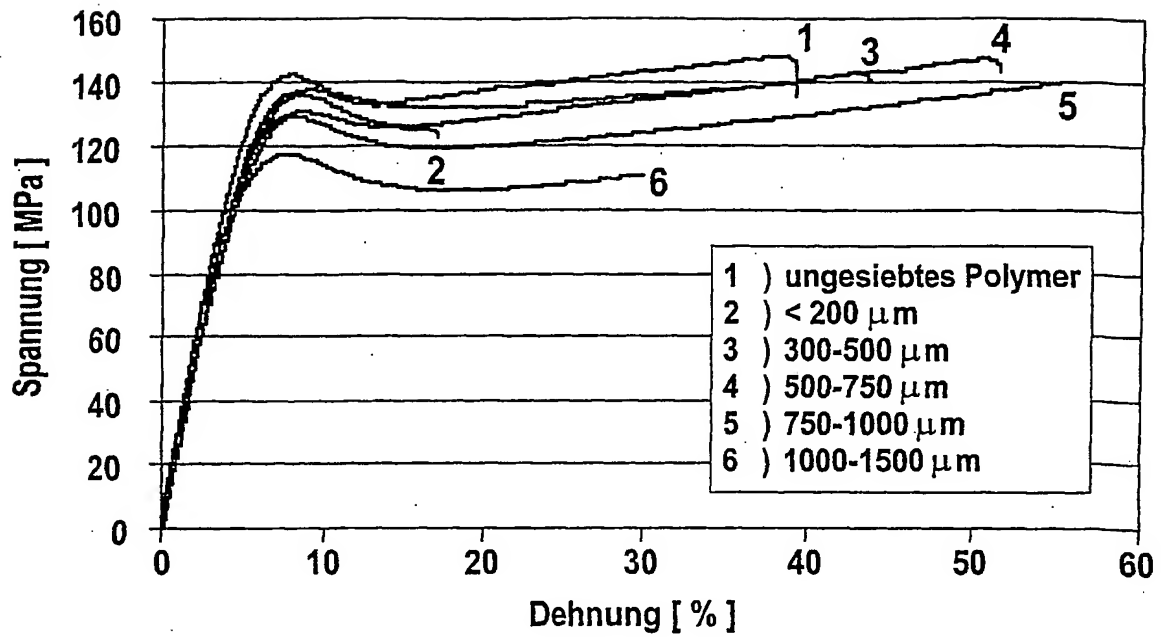
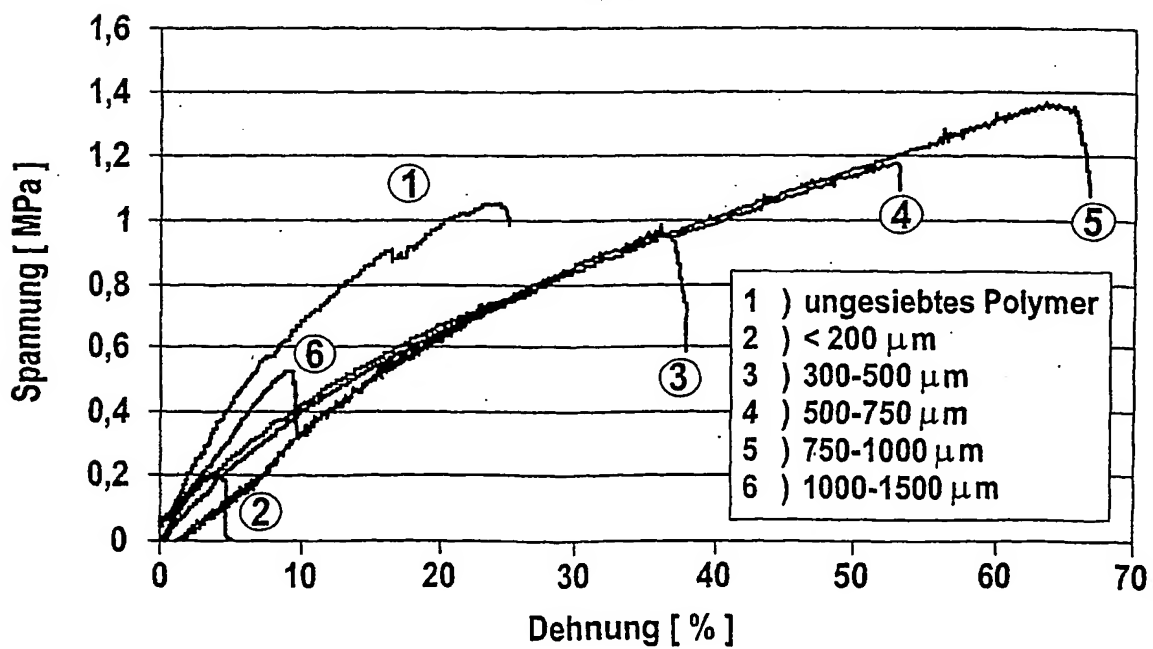
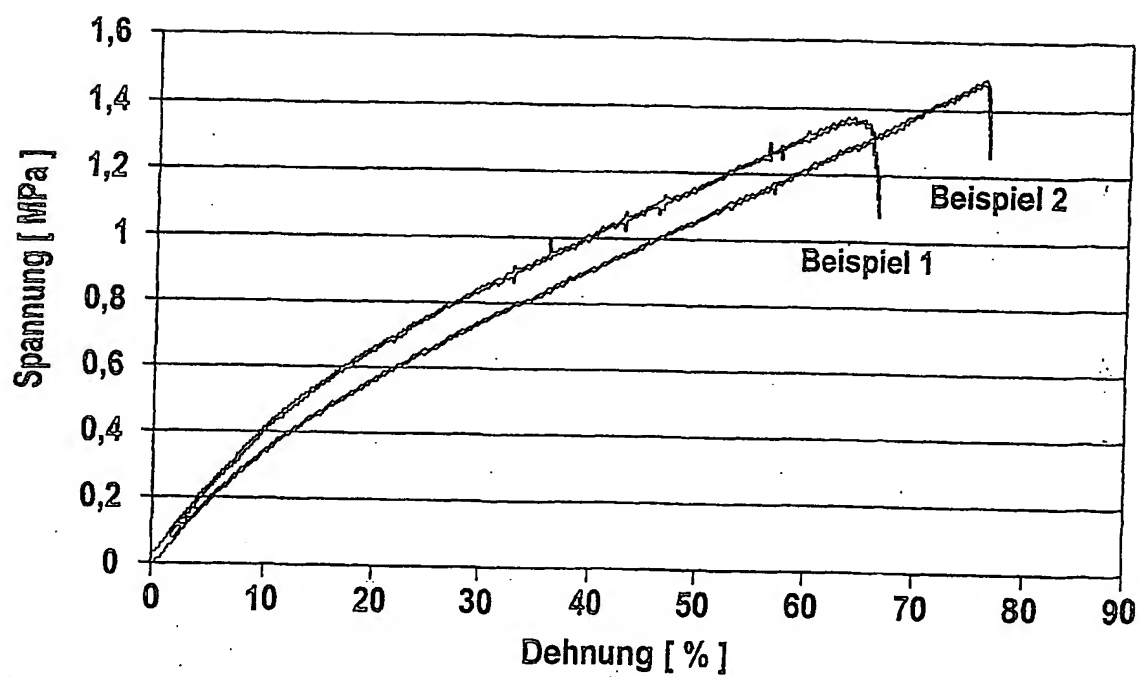


Fig. 2



2/2

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No

PCT/EP 02/06773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 816 415 A (HOECHST JAPAN) 7 January 1998 (1998-01-07) cited in the application claim 1 | 1 |
| A | US 4 628 067 A (CHEN SR PAUL N ET AL) 9 December 1986 (1986-12-09) claims 1,8 | 1 |
| A | US 5 091 087 A (CALUNDANN GORDON W ET AL) 25 February 1992 (1992-02-25) claim 1 | 1 |
| A | US 5 247 010 A (KURSCHUS DIETER ET AL) 21 September 1993 (1993-09-21) claim 1 | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2002

Date of mailing of the international search report

20/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: il Application No-

PCT/EP 02/06773

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0816415 | A | 07-01-1998 | JP 10017669 A | 20-01-1998 |
| | | | CA 2209079 A1 | 05-01-1998 |
| | | | EP 0816415 A2 | 07-01-1998 |
| | | | US 5902876 A- | 11-05-1999 |
| US 4628067 | A | 09-12-1986 | CA 1231933 A1 | 26-01-1988 |
| | | | DE 3573791 D1 | 23-11-1989 |
| | | | EP 0149552 A2 | 24-07-1985 |
| | | | JP 1835965 C | 11-04-1994 |
| | | | JP 5046853 B | 15-07-1993 |
| | | | JP 60170639 A | 04-09-1985 |
| | | | ZA 8500358 A | 30-04-1986 |
| US 5091087 | A | 25-02-1992 | NONE | |
| US 5247010 | A | 21-09-1993 | AU 2492292 A | 19-07-1993 |
| | | | WO 9312178 A1 | 24-06-1993 |
| | | | US 5223550 A | 29-06-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int s Aktenzeichen

PCT/EP 02/06773

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 0 816 415 A (HOECHST JAPAN) 7. Januar 1998 (1998-01-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 | 1 |
| A | US 4 628 067 A (CHEN SR PAUL N ET AL) 9. Dezember 1986 (1986-12-09) Ansprüche 1,8 | 1 |
| A | US 5 091 087 A (CALUNDANN GORDON W ET AL) 25. Februar 1992 (1992-02-25) Anspruch 1 | 1 |
| A | US 5 247 010 A (KURSCHUS DIETER ET AL) 21. September 1993 (1993-09-21) Anspruch 1 | 1 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

7. November 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2.
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter as Aktenzeichen

PCT/EP 02/06773

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0816415 | A | 07-01-1998 | JP 10017669 A | 20-01-1998 |
| | | | CA 2209079 A1 | 05-01-1998 |
| | | | EP 0816415 A2 | 07-01-1998 |
| | | | US 5902876 A | 11-05-1999 |
| US 4628067 | A | 09-12-1986 | CA 1231933 A1 | 26-01-1988 |
| | | | DE 3573791 D1 | 23-11-1989 |
| | | | EP 0149552 A2 | 24-07-1985 |
| | | | JP 1835965 C | 11-04-1994 |
| | | | JP 5046853 B | 15-07-1993 |
| | | | JP 60170639 A | 04-09-1985 |
| | | | ZA 8500358 A | 30-04-1986 |
| US 5091087 | A | 25-02-1992 | KEINE | |
| US 5247010 | A | 21-09-1993 | AU 2492292 A | 19-07-1993 |
| | | | WO 9312178 A1 | 24-06-1993 |
| | | | US 5223550 A | 29-06-1993 |